

1-4

ALUMINUM NITRIDE POWER AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP4317402
Publication date: 1992-11-09
Inventor(s): TANAKA SHINICHIRO; others: 02
Applicant(s): SUMITOMO CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP4317402
Application Number: JP19910083859 19910416
Priority Number(s):
IPC Classification: C01B21/072
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide an aluminum nitride power suitable for forming by doctor blade method and the producing method thereof.

CONSTITUTION: This aluminum nitride power features in that it has 1.5-5 μ m median particle size, contains fine particles of $\leq 1\mu$ m particle size by $\leq 15\text{wt.}\%$, $\leq 3.5\text{m}^2/\text{g}$ BET specific surface area, $\geq 1.65\text{g}/\text{cm}^3$ density of a compacted body, 0.5-5wt.% yttrium in terms of yttrium oxide, 70-500ppm sulfur in terms of sulfur atom. The producing method of the aluminum nitride powder features in processes of mixing alumina powder and carbon powder, adding yttrium compd. by 0.5-5wt.% in terms of yttrium to the aluminum nitride powder to be produced, and further adding sulfur by 0.1-1 pts.wt. to 100 pts.wt. of carbon to the mixture.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

JPH4-317402

[Title of the Invention]

ALUMINUM NITRIDE-BASED POWDER AND PRODUCTION METHOD
OF THE SAME

[Abstract]

[Object] To provide an aluminum nitride-based powder suitable for formation by a doctor blade method and a production method of the same.

[Constitution] An aluminum nitride-based powder having a medium diameter of 1.5 μm to 5 μm , the content of a fine particle, whose particle diameter of 1 μm or less, of 15% parts by weight or less, a BET specific surface area of 3.5 m^2/g or less, and a pressurized powder body density of 1.65 g/cm^3 or more, and containing 0.5 to 5% by weight of yttrium in terms of yttrium oxide, and 70 to 500 ppm of sulfur as sulfur element, and a production method of the aluminum nitride-based powder which comprises: mixing an alumina powder with a carbon powder, wherein 0.5 to 5% by weight of yttrium oxide is contained in the mixture on the basis of an aluminum nitride powder preparing in terms of yttrium oxide, and 0.1 to 1 parts by weight of sulfur is contained in the mixture on the basis of 100 parts by weight of carbon.

[Claims]

1. An aluminum nitride-based powder having a medium diameter of 1.5 μm to 5 μm , the content of a fine particle, whose particle diameter of 1 μm or less, of 15% parts by weight or less, a BET specific surface area of 3.5

m²/g or less, and a pressurized powder body density of 1.65 g/cm³ or more, the aluminum nitride-based powder containing 0.5 to 5% by weight of yttrium in terms of yttrium oxide, and 70 to 500 ppm of sulfur as sulfur element.

2. A production method of an aluminum nitride-based powder which comprises: mixing an alumina powder and a carbon powder; firing the mixture in atmosphere containing nitrogen; and removing the excess carbon powder after the firing by firing in oxidizing atmosphere, wherein 0.5 to 5% by weight of yttrium oxide is contained in the mixture on the basis of an aluminum nitride powder preparing in terms of yttrium oxide, and 0.1 to 1 parts by weight of sulfur is contained in the mixture on the basis of 100 parts by weight of carbon.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention particularly relates to an aluminum nitride-based powder suitable for formation by a doctor blade method, and a production method of the same.

[0002]

[Prior Art]

An integrated circuit tends to be required to have higher speed and higher integration and along with that tendency, increase of the heat generated per unit surface area of elements becomes a big issue. In order to assure proper operation of elements, it is highly expected to develop a substrate material and an IC package material excellent in the heat

radiation property and because it has not only a high thermal conductivity but also high insulating property and a thermal expansion coefficient close to that of silicon, aluminum nitride has drawn an attention as a substrate and IC packaging material.

[0003]

With respect to a conventional aluminum nitride powder used for these materials, a fine powder with a high purity has been developed so as to provide good sintering property and give a sintered body with high thermal conductivity. A substrate and an IC package, which are practical industrial products of the powder, are obtained in many cases by forming the powder into sheet shape by a doctor blade method and firing sheet-like formed bodies to be products. However, since the most emphasis has been put on the sintering property and the thermal conductivity, the conventional aluminum nitride powder cannot be said to be a powder suitable for the doctor blade method and therefore, it has been expected to develop an aluminum nitride powder excellent in formability by the doctor blade method.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention]

It is therefore an object of the present invention to provide an aluminum nitride-based powder suitable for formation by a doctor blade method, and a production method of the same.

[0005]

In order to carry out formation by a doctor blade method, it is required for an aluminum nitride powder to be a slurry by dispersing the

powder in a liquid dispersion medium. At that time, a dispersant, a binder and a plasticizer are added and, if necessary, a sintering aid is also added.

[0006]

The mixture obtained in such a manner is subjected to treatment by a ball mill or an ultrasonic dispersion method to obtain a slurry in which the aluminum nitride powder is evenly dispersed. The slurry is put in a doctor blade apparatus, formed into sheet shape on a carrier film, and dried to obtain a sheet-like formed body with a thickness in the range of generally 20 μm to 2 mm.

[0007]

At the time of formation by the doctor blade method, a cracking problem sometimes occurs. When a sheet-like formed body is obtained by evaporating the dispersion medium from the slurry formed into a sheet shape on the carrier film for solidification and separating the solidified body from the carrier film, cracking takes place in the drying step in many cases. The cracking is supposed to occur because volume shrinkage is caused by the evaporation of the dispersion medium at the time of drying and consequently tensile stress affects the sheet-like formed body.

[0008]

Further, the binder removal of the sheet-like formed body becomes another issue. It is required to remove a binder or the like added for the formation by firing before main firing step in sintering process and, in the binder removal step, it is required for the binder to be easily removed so as to suppress the residual carbon content as low as possible.

[0009]

The sheet-like formed body is converted to a dense sintered body by the sintering process, and the shrinkage ratio in this case greatly affects the precision of a product. That is, when the formed body density is higher, the shrinkage ratio at the time of sintering is smaller to give a product with better size precision. Accordingly, an aluminum nitride powder from which a high formed body density can be obtained is desired.

[0010]

Although an aluminum nitride powder suitable for doctor blade formation is required to satisfy many properties as described above, no such aluminum nitride powder which satisfies all of these requirements has been made available yet.

[0011]

[Means for Solving the Problems]

Under such a situation, the present inventors have made investigations into an aluminum nitride powder suitable for doctor blade formation, accordingly have found that existence of sulfur can improve the sintering property and that existence of an yttrium compound and sulfur provides an aluminum nitride powder suitable for doctor blade formation, and consequently have accomplished the present invention.

[0012]

That is, the present invention provides an aluminum nitride-based powder having a medium diameter of 1.5 μm to 5 μm , the content of a fine particle, whose particle diameter of 1 μm or less, of 15% parts by weight or less, a BET specific surface area of 3.5 m^2/g or less, and a pressurized powder body density of 1.65 g/cm^3 or more, the aluminum nitride-based

powder containing 0.5 to 5% by weight of yttrium in terms of yttrium oxide, and 70 to 500 ppm of sulfur as sulfur element, and a production method of an aluminum nitride-based powder which comprises: mixing an alumina powder and a carbon powder; firing the mixture in atmosphere containing nitrogen; and removing the excess carbon powder after the firing by firing in oxidizing atmosphere, wherein 0.5 to 5% by weight of yttrium oxide is contained in the mixture on the basis of an aluminum nitride powder preparing in terms of yttrium oxide, and 0.1 to 1 parts by weight of sulfur is contained in the mixture on the basis of 100 parts by weight of carbon.

[0013]

Hereinafter, the present invention will be described in detail. The range of the medium diameter of an aluminum nitride-based powder of the present invention is 1.5 to 5 μm , preferably 2 to 3 μm . When the medium diameter is less than 1.5 μm , cracking tends to be easily caused at the time of drying a sheet-like formed body by a doctor blade method, meanwhile when the medium diameter exceeds 5 μm , sintering is hard to be carried out.

[0014]

The BET specific surface area of the aluminum nitride-based powder of the present invention is preferably 3.5 m^2/g or less, further preferably 2.5 m^2/g or less. When the BET specific surface area is larger than 3.5 m^2/g , binder removal becomes difficult to result in increase of remaining carbon content after firing for binder removal. When the carbon content increases, it causes an adverse effect on sintering to decrease the sintering body density. As an aluminum nitride-based powder excellent in binder removal

property, it is required for the powder to have a small BET specific surface area relative to the particle diameter. That the BET specific surface area is smaller for the same particle size means there exist a fewer agglomerated particles and primary particles have spherical shape and the surfaces of particles are therefore less uneven and, consequently, it can be supposed that the amount of the binder which is adsorbed on the recessed parts of the particle surface and hard to be removed is decreased.

[0015]

The aluminum nitride-based powder of the present invention preferably has the content of a fine particle, whose particle diameter of 1 μm or less, of 15% by weight or less. When a large amount of fine particles are contained, the binder removal property is not good and, therefore, it is desired that the content of the fine particle with a particle diameter of 1 μm or less is small. A sheet-like formed body produced by using an aluminum nitride-based powder containing more than 15% by weight of fine particles with a particle diameter of 1 μm or smaller is difficult to remove a binder therefrom and the content of the remaining carbon after firing for binder removal increases.

[0016]

The aluminum nitride-based powder of the present invention has a pressurized powder body density of preferably 1.65 g/cm^3 or more, more preferably 1.70 g/cm^3 or more. In the case the pressurized powder body density as an aluminum nitride powder to be used for doctor blade formation is lower than 1.65 g/cm^3 , it is impossible to obtain a sufficiently high formed body density. Herein, the pressurized powder body density

means the density of a pellet formed by a die by a pressure of 1000 kg/cm².

[0017]

Further, the aluminum nitride powder has to evenly contain an yttrium, a sintering aid, in order to obtain a highly dense sintered body with a high thermal conductivity. The content of the yttrium is suitably 0.5 to 5% by weight in terms of yttrium oxide for sintering. When the content of yttrium is less than 0.5% by weight in terms of yttrium oxide, the effect as a sintering aid is insufficient to result in decrease of the density and the thermal conductivity of a sintered body.

[0018]

The aluminum nitride-based powder containing yttrium as a sintering aid of the present invention is required to further contain sulfur in a concentration of 70 to 500 ppm as sulfur element. Since the aluminum nitride-based powder of the present invention has a medium diameter as relatively large as 1.5 to 5 μm , in the case no sulfur is contained, although being excellent in the formability, the powder will be problematic in the sintering property. Accordingly, although the mechanism of the effect is not made clear, in the present invention, coexistence of sulfur having an auxiliary effect for the sintering aid is found effective to improve the sintering property owing to the synergistic effect with yttrium. When the content of sulfur is less than 70 ppm as sulfur element in the aluminum nitride powder, no sufficient effect is observed and when it exceeds 500 ppm, the remaining amount of sulfur in the resulting sintered body becomes high and it leads to results of undesirable deterioration of the electric characteristics such as the insulating property, the dielectric loss and the

like of the sintered body in the case the sintered body is produced.

[0019]

Further, it is found that the existence of sulfur is effective to suppress uneven coloration, which is sometimes observed conventionally in a sintered body. It is supposed that the uneven coloration is eliminated owing to improvement of the sintering property based on the synergistic effect with yttrium and consequent increase of the density of the resulting sintered body. The uneven coloration does not directly affect the physical properties of the sintered body; however, occurrence of uneven coloration lowers the value as a product and, therefore, it is not preferable.

[0020]

The production method of the aluminum nitride-based powder of the present invention is for obtaining an aluminum nitride-based powder by adding an yttrium compound as a sintering aid to an aluminum nitride powder before nitridation reaction and growing grains by the effect of the sintering aid in the nitridation reaction. The amount of yttrium to be added should be proper for both cases of the nitridation reaction and the sintering of the obtained aluminum nitride-based powder. In the case the addition amount of yttrium is 0.5% by weight or less in terms of yttrium oxide in an aluminum nitride-based powder to be produced, the effect to grow the grains cannot be expected and on the other hand, in the case it exceeds 5% by weight, grain growth tends to excessively proceed and agglomerated grains tend to increase. Accordingly, the amount of yttrium to be added is preferably 0.5 to 5% by weight in terms of yttrium oxide in the aluminum nitride-based powder to be produced.

[0021]

In the present invention, it is required to evenly mix a raw material alumina powder, a carbon powder, and an yttrium compound. Especially, in order to evenly mix the yttrium compound with the raw material alumina powder, for example, a method involving the following steps is employed: a slurry is produced by dispersing an alumina powder in water at pH 8 or more; while an alkaline solution being simultaneously dropwise titrated so as not to lower pH 8 or less, an aqueous yttrium nitrate solution is dropwise titrated to the slurry to precipitate yttrium hydroxide and consequently obtain a slurry of alumina coated with the precipitated yttrium hydroxide; and, successively, the carbon powder is added to the slurry and mixed and dried to obtain a raw material for nitridation reaction.

[0022]

The content of sulfur contained in the carbon powder used in this case greatly affects the properties of the aluminum nitride-based powder to be produced. Here, although the mechanism how sulfur affects the properties of the aluminum nitride-based powder is not made clear, it is found that when sulfur in an amount of 0.1 to 1 parts by weight in 100 parts by weight of the carbon powder exists in the mixture of the raw material alumina powder and the carbon powder, an aluminum nitride-based powder suitable for formation by doctor blade can be obtained.

[0023]

When sulfur is contained in the carbon powder, the carbon powder can be used as it is and when the content of sulfur is 0.1 parts by weight or less in 100 parts by weight of the carbon powder, a single element sulfur or

a substance containing sulfur has to be added to the mixture so as to contain sulfur in 0.1 to 1 parts by weight in 100 parts by weight of the carbon powder.

[0024]

The raw material for nitridation reaction obtained in such a manner is fired in nitrogen atmosphere to carry out nitridation reaction to obtain an aluminum nitride-based powder suitable for formation by doctor blade. In this case, the nitrogen flow rate and the firing temperature affect the nitridation reaction. When the nitrogen flow rate is 2 m³ or more per 1 hour and 1 kg of the raw material for the nitridation reaction, an aluminum nitride-based powder of the present invention cannot be obtained in some cases although the mechanism is not clear. When the nitrogen flow rate is 0.05 m³ or less, the nitridation reaction cannot be sufficiently promoted to result in an adverse consequence that the alumina particles in the center sometimes remain unreacted.

[0025]

The nitridation reaction is carried out generally at 1500 to 1800°C, more preferably at 1550 to 1700°C. When it is 1500°C or less, the alumina particles in the center sometimes remain unreacted and when it is 1800°C or more, sintering of the aluminum nitride-based particles proceeds and the agglomerated particles are increased to result in an adverse consequence that the particle diameter distribution becomes broad and the pressurized powder body density is considerably decreased.

[0026]

Hereinafter, the contents of the present invention will be described

practically with reference to examples; however, it is not intended that the present invention be limited to the following examples. It is noted that the characteristics of powders were measured by the following apparatus and methods.

The medium particle diameter and the content of fine particles with a particle diameter of 1 μm or less: Sedigraph E 5000 manufactured by Micromeritics Co.

3 g of an aluminum nitride-based powder was dispersed in 40 g of a 0.5 wt.% n-butanol solution, Ceramo D-18 manufactured by Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., by treatment with ultrasonic wave for 10 minutes and subjected to the measurement. With respect to an alumina powder, 3 g of an alumina powder was dispersed in 47 g of an aqueous 0.01% by weight sodium hexametaphosphate solution by treatment with ultrasonic wave for 10 minutes and subjected to the measurement.

BET specific surface area: a BET specific surface area measurement apparatus Flowsorbe II 2300 model manufactured by Micromeritics Co.

Oxygen amount: Oxygen and nitrogen-in-ceramic analyzer EMGA-2800 manufactured by Horiba Co., Ltd.

As a standard material, a silicon nitride powder R-005 manufactured by Japan Fine Ceramics Association was employed.

Pressurized powder body density: 3 g of an aluminum nitride-based powder was formed into a pellet shape using an uniaxial die with a diameter of 20 mm by applying pressure of 1000 kg/cm² without adding a binder or the like and the density was calculated from the size and the weight.

Carbon content: Carbon analyzer WR-112 manufactured by LECO

Co.

A standard sample used was an iron standard sample produced by LECO Co.

Sulfur content in carbon powder and aluminum nitride-based powder: Fluorescent x-ray analyzer PW 1480 model manufactured by Philips Co., Ltd.

The sulfur content of a carbon powder containing sulfur about 2500 ppm was quantitatively measured by wet way chemical analysis and the carbon powder was used as a standard reference of the fluorescent x-ray analyzer. The sulfur content was also calculated by proportional calculation from the pure intensity of $K\alpha$ -ray of sulfur.

[0027]

[Examples]

Example 1

In 1500 g of water were dissolved 8.3 g of Noigen EA-137 manufactured by Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., 7.5 g of SN-DISPERSANT 5468 manufactured by San Nopco Ltd., and 29.4 g of polyethylene glycol #1000 and further 2000 g of an alumina powder having a medium diameter of 0.4 μm , a BET specific surface area of 8.2 m^2/g , and a Na_2O content of 0.21% was added thereto and dispersed by treatment with ultrasonic wave for 30 minutes. To the obtained alumina slurry were dropwise titrated 497 mL of an aqueous yttrium nitrate solution manufactured by Nippon Yttrium Co., Ltd.. The aqueous yttrium nitrate solution was adjusted so as to contain 100 g (on the basis of Y_2O_3) of Y in 1000 mL. The amount of the yttrium nitrate to be dropwise titrated was

adjusted so as to be 3% by weight in terms of yttrium oxide in the aluminum nitride-based powder. Simultaneous with dropwise titration of the aqueous yttrium nitrate solution, a concentrated ammonia water was dropwise titrated so as to adjust pH around 9.5 and also was titrated 82.5 g of SN-DISPERSANT 5468 to suppress the viscosity increase. About 75 g of the concentrated ammonium water was consumed. The slurry of alumina bearing precipitated yttrium hydroxide and obtained in such a manner and 941 g of carbon powder (having a sulfur content of 0.26 parts by weight to 100 parts by weight of the carbon powder itself) with an average particle diameter of 2.5 μm were mixed for 20 minutes by a particle granulator manufactured by Fuji Sangyo Co., Ltd. and the obtained mixture was dried at 120°C for 15 hours to obtain a raw material for nitridation reaction. A tray made of a graphite was charged with 400 g of the raw material for nitridation reaction in a thickness of 15 mm and nitridation reaction was carried out by firing the raw material at 1660°C for 8 hours in nitrogen current. The temperature rising and dropping rate was controlled to be 2.6°C/minute. After the nitridation reaction, firing at 700°C for 2 hours in air was carried out to remove excess carbon and obtained an aluminum nitride-based powder. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1. The oxygen content in the obtained aluminum nitride-based powder was 1.57% by weight.

[0028]

Example 2

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 1, except that a carbon powder containing sulfur in an

amount of 0.25 parts by weight in 100 parts by weight of the carbon powder itself was used. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1.

[0029]

Example 3

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 1, except that a carbon powder containing sulfur in an amount of 0.32 parts by weight in 100 parts by weight of the carbon powder itself was used. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1.

[0030]

Example 4

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 1, except that a carbon powder containing sulfur in an amount of 0.17 parts by weight in 100 parts by weight of the carbon powder itself was used. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1.

[0031]

Example 5

In 1800 g of water were dissolved 8.3 g of Noigen EA-137, 7.5 g of SN-DISPERSANT 5468, and 29.4 g of polyethylene glycol #1000 and further 2000 g of an alumina powder having a medium diameter of 0.4 μm , a BET specific surface area of 8.2 m^2/g , and a Na_2O content of 0.21% by weight was added thereto and 4.71 g of a sulfur powder (the sulfur content 0.50 parts by weight in 100 parts by weight of a carbon powder) was added further thereto

and the resulting mixture was subjected to dispersion treatment with ultrasonic wave for 30 minutes. To the obtained alumina slurry was dropwise titrated 497 mL of an aqueous yttrium nitrate solution. The amount of the yttrium nitrate to be dropwise titrated was equivalent to 3% by weight in terms of yttrium oxide in the aluminum nitride-based powder. Simultaneous with dropwise titration of the aqueous yttrium nitrate solution, a concentrated ammonia water was dropwise titrated so as to adjust pH around 9.5 and also, was titrated 82.5 g of SN-DISPERSANT 5468 to suppress the viscosity increase. About 75 g of the concentrated ammonium water was consumed. The slurry of alumina bearing precipitated yttrium hydroxide and obtained in such a manner and 941 g of carbon powder having a sulfur content of 0.0005 parts by weight or less to 100 parts by weight of the carbon powder itself (no sulfur content was detected by fluorescent x-ray analyzer) were mixed for 20 minutes by a particle granulator and the obtained mixture was dried at 120°C for 15 hours to obtain a raw material for nitridation reaction. Using the obtained raw material for nitridation reaction, nitridation reaction and excess carbon powder removal were carried in the similar manner to Example 1 to obtain an aluminum nitride-based powder. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1.

[0032]

Example 6

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 5, except that 3.76 g of a sulfur powder (the sulfur content 0.40 parts by weight in 100 parts by weight of a carbon powder) was

used. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1.

[0033]

Example 7

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 5, except that 2.82 g of a sulfur powder (the sulfur content 0.30 parts by weight in 100 parts by weight of a carbon powder) was used. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1.

[0034]

Example 8

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 5, except that 1.88 g of a sulfur powder (the sulfur content 0.20 parts by weight in 100 parts by weight of a carbon powder) was used. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1.

[0035]

Example 9

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 5, except that 14.3 g of a zinc sulfide powder (the sulfur content 0.50 parts by weight in 100 parts by weight of a carbon powder) was used in place of sulfur added at the time of alumina slurry production. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1.

[0036]

Example 10

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 5, except that 16.7 g of a dehydrated aluminum sulfate powder (the sulfur content 0.50 parts by weight in 100 parts by weight of a carbon powder) was used in place of sulfur added at the time of alumina slurry production. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1.

[0037]

Example 11

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 5, except that 10.6 g of a calcium sulfide powder (the sulfur content 0.50 parts by weight in 100 parts by weight of a carbon powder) was added without addition of sulfur at the time of alumina slurry production. Since the calcium sulfate was decomposed moderately in water, it was not added to the alumina slurry but in the carbon powder. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1. The content of oxygen in the obtained aluminum nitride-based powder was 1.47% by weight.

[0038]

Example 12

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 1, except that the carbon powder used in Example 1 and the carbon powder (the sulfur content 0.0005 parts by weight or less in 100 parts by weight of the carbon powder itself) used in Example 2 in a ratio of 1 : 1 were mixed to obtain a carbon powder having a sulfur content of 0.13

parts by weight in 100 parts by weight of the carbon powder mixture to be used. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1. The content of oxygen in the obtained aluminum nitride-based powder was 1.55% by weight.

[0039]

Example 13

In 1500 g of water were dissolved 8.3 g of Noigen EA-137, 7.5 g of SN-DISPERSANT 5468, and 29.4 g of polyethylene glycol #1000 and further 2000 g of an alumina powder having a medium diameter of 0.4 μm , a BET specific surface area of 8.2 m^2/g , and a Na_2O content of 0.21% by weight was added thereto and the resulting mixture was subjected to dispersion treatment with ultrasonic wave for 30 minutes. To the obtained alumina slurry was dropwise titrated 162 mL of the aqueous yttrium nitrate solution used in Example 1. The amount of the yttrium nitrate to be dropwise titrated was equivalent to 1% by weight on the basis of yttrium oxide in the aluminum nitride-based powder. Simultaneous with dropwise titration of the aqueous yttrium nitrate solution, a concentrated ammonia water was dropwise titrated so as to adjust pH around 9.5 and also was titrated 82.5 g of SN-DISPERSANT 5468 to suppress the viscosity increase. About 30 g of the concentrated ammonium water was consumed. The slurry of alumina bearing precipitated yttrium hydroxide and obtained in such a manner and 941 g of the carbon powder used in Example 1 were mixed for 20 minutes by a particle granulator and the obtained mixture was dried at 120°C for 15 hours to obtain a raw material for nitridation reaction. Using the obtained raw material for nitridation reaction, nitridation reaction and excess carbon

powder removal were carried in the similar manner to Example 1 to obtain an aluminum nitride-based powder. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1. The content of oxygen in the obtained aluminum nitride-based powder was 1.25% by weight.

[0040]

Example 14

Using the aluminum nitride-based powder obtained in Example 1, polyvinyl butyral as a binder and dioctyl phthalate as a plasticizer in amounts of 10 parts by weight and 5 part by weight, respectively, were added to 100 parts by weight of the aluminum nitride-based powder and using a mixture of toluene and ethanol in a ratio 6 : 4 by weight as a dispersant, a sheet-like formed body with a width of 100 mm was produced by doctor blade formation method. No cracking took place at the time of drying the sheet-like formed body, the formed body density was 1.74 g/cm³, and the formability was found excellent. After the sheet-like formed body was fired at 500°C for 30 minutes in air, the residual carbon content was measured to find that it was 0.096% by weight showing excellent binder removal property.

[0041]

Example 15

The aluminum nitride-based powders obtained in Examples 1 to 13 were sintered in the following method. In 40 g of n-butanol were added 0.10 g of Ceramo D-18 manufactured by Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. as a dispersant and 0.20 g of an acrylic resin as a binder and 20 g of each

aluminum nitride-based powder was added thereto and mixed by ball mill mixing for 4 hours in a wide mouth polyethylene bottle with 250 mL capacity by using 40 pieces of iron-core plastic balls with a diameter of 15 mm and then dried. Each dried mixture was press-formed into a pellet with a diameter of 13 mm and a thickness of 10 mm by pressure of 300 kg/cm² using a die and further formed by a rubber press at a pressure of 1500 kg/cm² to obtain a formed body. The formed body was sintered at 1800°C for 5 hours under normal pressure of nitrogen atmosphere in a double structure container made of carbon. After measurement of the density of each sintered body, the sintered body was cut to observe occurrence of uneven coloration. The results are shown in Table 2.

[0042]

Comparative Example 1

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 5, except that no sulfur powder was added. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1. The content of oxygen in the obtained aluminum nitride-based powder was 2.01% by weight.

[0043]

Comparative Example 2

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 1, except that a carbon powder having a sulfur content of 0.08 parts by weight in 100 parts of the carbon powder itself was used. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1. The content of oxygen in the obtained aluminum

nitride-based powder was 1.56% by weight.

[0044]

Comparative Example 3

In 1800 g of water were dissolved 8.3 g of Noigen EA-137, 7.5 g of SN-DISPERSANT 5468, and 29.4 g of polyethylene glycol #1000 and further 2000 g of an alumina powder having a medium diameter of 0.4 μm , a BET specific surface area of 8.2 m^2/g , and a Na_2O content of 0.21% by weight was added thereto and 4.71 g of a sulfur powder was further added thereto and the resulting mixture was subjected to dispersion treatment with ultrasonic wave for 30 minutes. The sulfur addition amount was equivalent to 0.50 parts by weight to 100 parts by weight of a carbon powder to be added thereafter. Without being mixed with yttrium nitrate, the produced alumina slurry and 941 g of the carbon powder used in Example 5 and having 0.0005 parts by weight of sulfur or less in 100 parts by weight of the powder itself (no sulfur content was detected by fluorescent x-ray analysis) were mixed for 20 minutes by a particle granulator and the obtained mixture was dried at 120°C for 15 hours to obtain a raw material for nitridation reaction. Using the obtained raw material for nitridation reaction, nitridation reaction and excess carbon powder removal were carried in the similar manner to Example 1 to obtain an aluminum nitride-based powder. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1. The content of oxygen in the obtained aluminum nitride-based powder was 1.10% by weight.

[0045]

Comparative Example 4

In 1800 g of water were dissolved 8.3 g of Noigen EA-137, 7.5 g of SN-DISPERSANT 5468, and 29.4 g of polyethylene glycol #1000 and further 2000 g of an alumina powder having a medium diameter of 0.4 μm , a BET specific surface area of 8.2 m^2/g , and a Na_2O content of 0.21% by weight was added thereto and the resulting mixture was subjected to dispersion treatment with ultrasonic wave for 30 minutes. Without being mixed with yttrium nitrate, the produced alumina slurry and 941 g of the carbon black powder used in Example 5 and having 0.0005 parts by weight of sulfur or less in 100 parts by weight of the powder itself (no sulfur content was detected by fluorescent x-ray analysis) were mixed for 20 minutes by a particle granulator and the obtained mixture was dried at 120°C for 15 hours to obtain a raw material for nitridation reaction. Using the obtained raw material for nitridation reaction, nitridation reaction and excess carbon powder removal were carried in the similar manner to Example 1 to obtain an aluminum nitride powder. The characteristics of the obtained aluminum nitride powder are shown in Table 1. The content of oxygen in the obtained aluminum nitride powder was 1.15% by weight.

[0046]

Comparative Example 5

Using 50 g of the aluminum nitride powder obtained by Comparative Example 4 and 1 kg of alumina balls with 15 mm ϕ were put in a wide mouth polyethylene bottle with 1000 mL capacity and dry way ball mill pulverization was carried out for 6 hours. The characteristics of the obtained aluminum nitride powder are shown in Table 1. The content of oxygen in the obtained aluminum nitride powder was 1.29% by weight.

[0047]

Comparative Example 6

Using the aluminum nitride powder obtained in Comparative Example 5, doctor blade formation was carried out in the similar manner to Example 14. Cracking took place at 4 points per 50 cm of the resulting sheet-like formed body with a width of 100 mm at the time of drying the sheet-like formed body. The formed body density was 1.80 g/cm³. When the sheet-like formed body was fired at 500°C for 30 minutes in air and the remaining carbon content was measured, it was 0.136% by weight.

[0048]

Comparative Example 7

Using the aluminum nitride powders or aluminum nitride-based powders obtained in Comparative Examples 1 to 5, sintered bodies were obtained in the similar manner to Example 15. After measurement of the density of each sintered body, the sintered body was cut to observe occurrence of uneven coloration. The results are shown in Table 2.

[0049]

[Effect of the Invention]

With respect to an aluminum nitride-based powder of the present invention, the powder is capable of providing a sheet, which scarcely causes cracking at the time of drying, has a high formed body density, and is excellent in the sintering property, and is especially suitable for formation by doctor blade and thus remarkably industrially useful.

[0050]

Table 1

	Medium diameter (μm)	Content of 1 μm or less fine particles (wt.%)	BET specific surface area (m^2/g)	Pressurized powder body density (g/cm^3)	Yttrium oxide (wt.%)	Sulfur content (ppm)
Example 1	2.33	6	1.7	1.81	3	140
Example 2	2.38	5	1.9	1.76	3	110
Example 3	2.32	5	1.8	1.79	3	200
Example 4	2.43	5	1.7	1.80	3	90
Example 5	2.12	7	1.8	1.81	3	260
Example 6	2.30	6	1.7	1.84	3	230
Example 7	2.10	8	1.9	1.79	3	120
Example 8	2.17	8	2.0	1.73	3	110
Example 9	2.22	6	1.8	1.81	3	260
Example 10	2.26	6	1.7	1.81	3	240
Example 11	2.23	5	1.6	1.81	3	180
Example 12	2.49	6	1.8	1.74	3	100
Example 13	2.06	9	2.0	1.73	1	120
Comparative Example 1	1.90	17	2.5	1.67	3	< 5
Comparative Example 2	2.79	7	2.0	1.63	3	30
Comparative Example 3	1.99	12	3.0	1.63	0	190
Comparative Example 4	1.99	18	3.2	1.58	0	< 5
Comparative Example 5	1.12	40	3.6	1.74	0	< 5

[0051]

Table 2

	In mixture		Sintering result	
	Yttrium oxide (wt.%)	Content of sulfur in carbon powder (part by weight)	Density of sintered body (g/cm ³)	Uneven coloration
Example 1	3	0.26	3.29	Not observed
Example 2	3	0.25	3.29	Not observed
Example 3	3	0.32	3.29	Not observed
Example 4	3	0.17	3.27	Not observed
Example 5	3	0.50	3.27	Not observed
Example 6	3	0.40	3.26	Not observed
Example 7	3	0.30	3.27	Not observed
Example 8	3	0.20	3.26	Not observed
Example 9	3	0.50	3.27	Not observed
Example 10	3	0.50	3.26	Not observed
Example 11	3	0.50	3.28	Not observed
Example 12	3	0.13	3.28	Not observed
Example 13	1	0.26	3.26	Not observed
Comparative Example 1	3	0.00	3.22	Observed
Comparative Example 2	3	0.08	3.21	Observed
Comparative Example 3	0	0.50	3.23	Observed
Comparative Example 4	0	0.00	3.23	Observed
Comparative Example 5	0	0.00	3.26	Observed

文献士

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-317402

(43) 公開日 平成4年(1992)11月9日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 21/072		G 7305-4G		
		Z 7305-4G		
// C 0 4 B 35/58	1 0 4	S 8821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-83859	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月16日	(72) 発明者	田中 紳一郎 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(72) 発明者	村瀬 光俊 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 工業株式会社内
		(72) 発明者	宮井 健 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(74) 代理人	弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウム質粉末およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ドクターブレード法による成形に好適な窒化アルミニウム質粉末およびその製造方法を提供する。

【構成】 中心粒径が1.5～5μm、粒径1μm以下の微粒含有量が15重量%以下、BET比表面積が3.5m²/g以下、圧粉体密度が1.65g/cm³以上、イットリウムを酸化イットリウムに換算して0.5～5重量%、硫黄を硫黄元素として70～500ppm含有することを特徴とする窒化アルミニウム質粉末、およびアルミナ粉末とカーボン粉末とを混合し、これにイットリウム化合物を、酸化イットリウムに換算して生成する窒化アルミニウム粉末に対して0.5～5重量%含有させ、かつ、該混合物中に硫黄をカーボン100重量部に対して0.1～1重量部含有させることを特徴とする窒化アルミニウム質粉末の製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】中心粒径が $1.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒含有量が15重量%以下、BET比表面積が $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $1000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力を加えたときの圧粉体密度が $1.65 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、イットリウムを酸化イットリウムに換算して0.5～5重量%含有し、硫黄を硫黄元素として70～500ppm含有していることを特徴とする窒化アルミニウム質粉末。

【請求項2】アルミナ粉末とカーボン粉末とを混合し、該混合物を窒素を含む雰囲気中にて焼成し、焼成後余剰のカーボン粉末を酸化性雰囲気中で焼成除去することによる窒化アルミニウム質粉末の製造方法において、該混合物中にイットリウム化合物を、酸化イットリウムに換算して生成する窒化アルミニウム粉末に対して0.5～5重量%含有させ、かつ、該混合物中に硫黄をカーボン100重量部に対して0.1～1重量部含有させることを特徴とする窒化アルミニウム質粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特にドクターブレード法による成形に好適な窒化アルミニウム質粉末およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路の高速化および高集積化は増々進展し、それに伴う素子の単位面積当りの発熱量の増大が大きな問題となっている。素子の正常な作動を確保するため、熱放散性の良い基板材料やICパッケージ材料が求められており、窒化アルミニウムは高い熱伝導度を有するのみならず、高い絶縁性やシリコンに近い熱膨張係数を持ち、基板およびICパッケージ材料として注目されている。

【0003】これらの材料に用いられる従来の窒化アルミニウム粉末は、良好な焼結性を有し、得られた焼結体が高い熱伝導度を示すことを目的とし、高純度の微粉末がこれまで開発されてきた。そして、実際の工業製品である基板およびICパッケージは、多くの場合ドクターブレード法によりシート状に成形され、焼結工程を経て製品となる。しかし、従来の窒化アルミニウム粉末は焼結性と焼結体の熱伝導度に重きを置いたため、ドクターブレード法に適した粉末とは言い難く、より成形性に優れた窒化アルミニウム粉末の開発が望まれてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的はドクターブレード法による成形に好適な窒化アルミニウム質粉末およびその製造方法を提供することにある。

【0005】ドクターブレード法による成形を行うには、窒化アルミニウム粉末を液体分散媒中に分散させ、スラリーを作製する必要がある。このとき、分散剤、バインダー、可塑剤を添加し、必要に応じて焼結助剤を添加する。

2

【0006】このようにして得た混合物をボールミルまたは超音波分散法等によって処理を行い、窒化アルミニウム粉末が均一に分散したスラリーを得る。該スラリーをドクターブレード装置に設置し、キャリアフィルム上にシート状に成形し、乾燥させて、一般的に厚さ $20 \mu\text{m}$ から 2 mm の範囲のシート状成形体を得る。

【0007】ドクターブレード法による成形時に、しばしば割れの問題が発生する。キャリアフィルム上にシート状に成形されたスラリーから分散媒を蒸発させて固形となし、キャリアフィルムから剥がしてシート状成形体を得るとき、乾燥工程で割れが発生して問題となることが多い。乾燥時に分散媒が蒸発するため体積収縮が生じ、これが原因となってシート状成形体に引張り応力が作用して割れが発生するものと考えられる。

【0008】また、シート状成形体のバインダー除去性が問題となる。成形のために添加したバインダー等を、焼結工程の本焼成に入る前に焼成除去することが必要であり、このバインダー除去工程時には、バインダーが容易に除去され、残留炭素含有量ができるだけ少なくなることが要求される。

【0009】シート状成形体は、焼結工程を経ることにより、緻密な焼結体となるが、このときの収縮率が製品の精度に大きな影響を与える。すなわち、成形体密度が高ければ焼結時の収縮は小さく、寸法精度の良い製品が得られる。従って高い成形体密度が得られる窒化アルミニウム粉末が望まれている。

【0010】このように、ドクターブレード成形に好適な窒化アルミニウム粉末には多くの性質が求められているが、従来の窒化アルミニウム粉末でこれらの条件をすべて満足するものは未だ得られてない。

【0011】

【課題を解決するための手段】かかる事情に鑑み、本発明者らはドクターブレード成形に好適に用いられる窒化アルミニウム粉末について検討を行った結果、硫黄の存在が焼結性を改善すること、窒化反応原料中にイットリウム化合物と硫黄を存在させることにより特にドクターブレード成形に好適な窒化アルミニウム質粉末が得られることを見出して本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明は中心粒径が $1.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒含有量が15重量%以下、BET比表面積が $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $1000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力を加えたときの圧粉体密度が $1.65 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、イットリウムを酸化イットリウムに換算して0.5～5重量%含有し、硫黄を硫黄元素として70～500ppm含有していることを特徴とする窒化アルミニウム質粉末、およびアルミナ粉末とカーボン粉末とを混合し、該混合物を窒素を含む雰囲気中にて焼成し、焼成後余剰のカーボン粉末を酸化性雰囲気中で焼成除去することによる窒化アルミニウム質粉末の製造方法において、該混合物中にイットリウム化合物を、酸化イット

リウムに換算して生成する窒化アルミニウム粉末に対して0.5~5重量%含有させ、かつ、該混合物中に硫黄をカーボン100重量部に対して0.1~1重量部含有させることを特徴とする窒化アルミニウム質粉末の製造方法を提供する。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の窒化アルミニウム質粉末の中心粒径の範囲は1.5~5 μ m、さらに好ましくは2~3 μ mである。中心粒径が1.5 μ m未満では、ドクターブレード法によるシート状成形体の乾燥時に割れが発生しやすくなり、一方、中心粒径が5 μ mを超えると、焼結が困難となる。

【0014】本発明の窒化アルミニウム質粉末のBET比表面積は3.5 m^2/g 以下であることが好ましく、2.5 m^2/g 以下であることがさらに好ましい。BET比表面積が3.5 m^2/g より大きいと、バインダー除去が困難でバインダー除去焼成後の残存カーボン含有量が多くなる。カーボン含有量が多くなると焼結に悪影響を及ぼし、焼結体密度が低くなる。良好なバインダー除去性を有する窒化アルミニウム質粉末としては、粒径に比してBET比表面積が小さいことが必要である。同一粒子径に対してBET比表面積が小さいことは、凝集粒が少なく一次粒子形状が球状であることを意味し、粒子表面の凹凸が少ないことを意味するので、粒子表面の凹部に吸着されて除去されにくいバインダーの量が少ないと考えられる。

【0015】本発明の窒化アルミニウム質粉末は粒径が1 μ m以下の微粒含有量が15重量%以下であることが好ましい。微粒が多く含まれている場合はバインダー除去性が良好ではないので、特に粒径1 μ m以下の微粒含有量が少ないことが望まれる。粒径1 μ m以下の微粒含有量が15重量%を超える窒化アルミニウム質粉末を使用して作製したシート状成形体は、バインダー除去が困難で、バインダー除去焼成後の残留カーボン含有量が多くなる。

【0016】本発明の窒化アルミニウム質粉末は圧粉体密度が1.65 g/cm^3 以上であることが好ましく、さらに好ましくは1.70 g/cm^3 以上である。ドクターブレード成形に使用する窒化アルミニウム粉末として、圧粉体密度が1.65 g/cm^3 より低い場合は凝集粒が多く、充分高い成形体密度を得ることができない。ここで、圧粉体密度とは1000 kg/cm^3 の圧力で金型を使用してペレット状に成形したものの密度のことである。

【0017】さらに、窒化アルミニウム質粉末中には、熱伝導度の高い緻密な焼結体を得るために、焼結助剤であるイットリウムが均一に含有されていなければならない。イットリウムの含有量は酸化イットリウムに換算して、0.5~5重量%の範囲が焼結に好適である。イットリウム含有量が酸化イットリウムに換算して、0.5重量%より少ない場合は、焼結助剤としての効果が低

く、焼結体密度および熱伝導度の低下を招く。

【0018】焼結助剤であるイットリウムを含有した本発明の窒化アルミニウム質粉末中には、さらに硫黄が硫黄元素として70~500ppm含有されていることが必要である。本発明の窒化アルミニウム質粉末は、中心粒径が1.5~5 μ mと比較的大きいため、硫黄が含有されていない場合には、成形性には優れていても焼結性に問題が生じる場合があった。そこで、本発明においては、作用機構は明らかではないが、焼結助剤の補助的作用を有する硫黄を含有させることにより、イットリウムとの相乗効果により焼結性が改善されることが見出された。硫黄含有量は、窒化アルミニウム質粉末に対して硫黄元素として70ppmより少ない場合は十分な効果が認められず、500ppmより多い場合は焼結体を作製した場合に焼結体中に硫黄の残存量が多くなり、絶縁性や誘電損失等の焼結体の電気的性質が劣化する傾向にあるので好ましくない。

【0019】また、硫黄が含有されていることにより、焼結体に従来よく見られた色ムラが生じにくいことが判明した。これは、イットリウムとの相乗効果により焼結性が改善され、焼結体密度が大きくなることにより色ムラが消失するものと推定される。色ムラは焼結体の物性に直接影響するものではないが、色ムラの発生は商品としての価値を減ずるもので好ましくない。

【0020】本発明の窒化アルミニウム質粉末の製造方法は、窒化アルミニウム粉末の焼結助剤であるイットリウム化合物を窒化反応前に添加し、窒化反応中に焼結助剤の効果により粒成長を生じせしめることにより窒化アルミニウム質粉末を得ることである。添加するイットリウムの量は、窒化反応時および生成した窒化アルミニウム質粉末の焼結時の双方において、適切な量でなければならない。イットリウムの添加量が、生成する窒化アルミニウム質粉末に対して、酸化イットリウムに換算して0.5重量%以下では、粒成長の効果が期待できないが、5重量%以上になると粒成長が進み過ぎ凝集粒が増加する傾向にある。したがって、添加するイットリウムの量は生成する窒化アルミニウム質粉末に対して、酸化イットリウムに換算して0.5~5重量%が好ましい。

【0021】本発明においては、原料アルミナ粉末、カーボン粉末、イットリウム化合物を均一に混合する必要がある。特に、原料アルミナ粉末中にイットリウム化合物を均一に添加するためには、たとえば、アルミナ粉末を水中にpHが8以上において分散させスラリーを作製し、その中に硝酸イットリウム水溶液をpHが8以下に低ドしなようにアルカリ性液を同時に滴ドしながら滴下し、水酸化イットリウムとして析出させ、水酸化イットリウムを析出させたアルミナスラリーにカーボン粉末を加え、混合後乾燥させ、窒化反应用原料とする方法が採用できる。

【0022】このとき使用するカーボン粉末中に含まれ

る硫黄含有量が、生成する窒化アルミニウム質粉末の性質に重大な影響を与える。ここで、硫黄が窒化アルミニウム質粉末の性質に影響を及ぼす機構については明らかではないが、原料であるアルミナ粉末とカーボン粉末の混合物中に、カーボン粉末100重量部に対して0.1~1重量部の硫黄を含有させることにより、ドクターブレード成形に好適に用いられる窒化アルミニウム質粉末が得られることが見出された。

【0023】カーボン粉末中に硫黄が含まれている場合は該カーボン粉末をそのまま使用できるが、硫黄含有量がカーボン粉末100重量部に対して0.1重量部以下であるカーボン粉末を使用する場合は、硫黄単体あるいは硫黄を含む物質を添加し、カーボン粉末100重量部に対して0.1~1重量部の硫黄が該混合物中に含まれるようにすることが必要である。

【0024】こうして得られた窒化反応用原料を、窒素雰囲気中で焼成し、窒化反応を行うことによりドクターブレード成形に好適な窒化アルミニウム質粉末が得られる。このとき窒素流量と焼成温度が窒化反応に影響を与える。窒素流量が窒化反応用原料1kg当り1時間当り2m³以上である場合には、その機構は不明であるが、本発明の窒化アルミニウム質粉末が得られないことがある。窒素流量が0.05m³以下の場合には、窒化反応が十分進行せず、アルミナ粉末粒子の中心部が未反応のまま残存することがある。

【0025】窒化反応は一般に1500~1800℃の温度範囲で行われるが、より好ましくは1550~1700℃の温度範囲である。1500℃以下ではアルミナ粉末粒子の中心部が未反応のまま残存することがあり、1800℃以上では窒化アルミニウム質粒子の焼結が進行し、凝集粒が多くなり、粒度分布がブロードとなり圧粉体密度が大きく低下する。

【0026】以下、実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明は下記実施例により制限されるものではない。なお、粉末の特性は以下の装置および方法により測定した。

中心粒径および粒径1μm以下の微粒含有量：マイクロメリティックス社製 セディグラフ E5000

窒化アルミニウム質粉末3gを、第一工業製薬株式会社製セラモD-18の0.5重量%n-ブタノール溶液40gに超音波で10分間処理することにより分散させて測定した。アルミナ粉末については、アルミナ粉末3gをヘキサメタリン酸ナトリウムの0.01重量%水溶液47gに超音波で10分間処理することにより分散させて測定した。

BET比表面積：マイクロメリティックス社製BET比表面積測定装置

フローソープ11 2300型

硫素量：株式会社堀場製作所製 セラミックス中酸素窒素分析装置

EMGA-2800

標準試料は財団法人日本セラミックス協会製 窒化ケイ素粉末R-005を使用した。

圧粉体密度：直径20mm用の一軸成形金型を使用し、窒化アルミニウム質粉末3gをバインダー等の添加なしで1000kg/cm²の圧力を加えてペレット状に成形し、寸法と重さから密度を算出した。

炭素含有量：LECO社製 炭素分析装置 WR-112

10 標準試料はLECO社製鉄標準試料

カーボン粉末中および窒化アルミニウム質粉末中の硫黄含有量：フィリップス社製 蛍光X線分析装置 PW1480型

硫黄を2500ppm程度含むカーボン粉末中の硫黄含有量を湿式化学分析により定量し、蛍光X線分析の標準試料とした。また、硫黄のKα線の純強度から比例計算により硫黄含有量を算出した。

【0027】

【実施例】

20 実施例1

水1500gに第一工業製薬株式会社製ノイゲンEA-137を8.3g、サンノボコ株式会社製SN-DISPERSANT5468を7.5g、ポリエチレングリコール#1000を29.4g溶解させ、中心粒径が0.4μmでBET比表面積が8.2m²/gでNa₂O含有量が0.21重量%のアルミナ粉末2000gを加えて、30分間の超音波処理により分散させた。生成したアルミナスラリー中に、日本イットリウム株式会社製の硝酸イットリウム水溶液497mlを滴下した。硝酸イットリウム水溶液中に、Yが1000ml中にY₂O₃として100g含まれるよう調整した。硝酸イットリウム水溶液の滴下量は、生成する窒化アルミニウム質粉末に対して、酸化イットリウムに換算して3重量%に相当する。硝酸イットリウム水溶液の滴下と同時に濃アンモニア水を滴下し、pHが9.5付近になるように調整し、またSN-DISPERSANT5468も82.5g同時に滴下し、粘度上昇を抑えた。濃アンモニア水は約75gを要した。このようにして得られた水酸化イットリウム析出アルミナスラリーとカーボン粉末(硫黄含有量がカーボン粉末100重量部に対し0.26重量部)941gとを、富士産業株式会社製パーティカルグラニュレータを使用して20分間混合し、生成した該混合物を120℃で15時間乾燥させて窒化反応用原料を得た。該窒化反応用原料400gをグラファイト製のトレー上に厚さ15mmとなるように仕込み、窒素気流中1660℃にて8時間焼成し窒化反応を行った。昇降温速度は2.6℃/分とした。窒化反応後、空気中で700℃にて2時間焼成し、余剰カーボン粉末を除去し、窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。また、得られた窒

7

化アルミニウム質粉末の酸素量は1.57重量%であった。

【0028】実施例2

実施例1において、カーボン粉末100重量部に対し硫黄含有量が0.25重量部のカーボン粉末を用いた以外は実施例1と同様にして窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。

【0029】実施例3

実施例1において、カーボン粉末100重量部に対し硫黄含有量が0.32重量部のカーボン粉末を用いた以外は実施例1と同様にして窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。

【0030】実施例4

実施例1において、カーボン粉末100重量部に対し硫黄含有量が0.17重量部のカーボン粉末を用いた以外は実施例1と同様にして窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。

【0031】実施例5

水1800gにノイゲンEA-137を8.3g、SN-DISPERSANT5468を7.5g、ポリエチレングリコール#1000を29.4g溶解させ、中心粒径が0.4 μ mでBET比表面積が8.2m²/gでNa₂O含有量が0.21重量%のアルミナ粉末2000gを加え、さらに硫黄粉末を4.71g（硫黄含有量がカーボン粉末100重量部に対し0.50重量部）添加し、30分間の超音波処理により分散させた。生成したアルミナスラリー中に実施例1で使用した硝酸イットリウム水溶液497mlを滴下した。硝酸イットリウム水溶液の滴下量は、生成する窒化アルミニウム質粉末に対して、酸化イットリウムに換算して3重量%に相当する。硝酸イットリウム水溶液の滴下と同時に濃アンモニア水を滴下し、pHが9.5付近になるように調整し、また、SN-DISPERSANT5468も82.5g同時に滴下し、粘度上昇を抑えた。濃アンモニア水は約75gを要した。このようにして得られた水酸化イットリウム析出アルミナスラリーにカーボン粉末100重量部に対し硫黄含有量が0.0005重量部以下（蛍光X線では硫黄含有量が検出されず）のカーボン粉末941gを加えてパーティカルグラニュレータを使用して20分間混合し、生成した該混合物を120℃で15時間乾燥させて窒化反応原料を得た。得られた窒化反応原料を用いて実施例1と同様にして窒化反応および余剰カーボン粉末の除去を行って窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。

【0032】実施例6

実施例5において、硫黄粉末の添加量を3.76g（硫

8

黄含有量がカーボン粉末100重量部に対し0.40重量部）とした以外は実施例5と同様にして窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。

【0033】実施例7

実施例5において、硫黄粉末の添加量を2.82g（硫黄含有量がカーボン粉末100重量部に対し0.30重量部）とした以外は実施例5と同様にして窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。

【0034】実施例8

実施例5において、硫黄粉末の添加量を1.88g（硫黄含有量がカーボン粉末100重量部に対し0.20重量部）とした以外は実施例5と同様にして窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。

【0035】実施例9

実施例5において、アルミナスラリー作製時に硫黄を添加する代わりに、硫化亜鉛粉末を14.3g（硫黄含有量がカーボン粉末100重量部に対し0.50重量部）添加し、実施例5と同様にして窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。

【0036】実施例10

実施例5において、アルミナスラリー作製時に硫黄を添加する代わりに、無水硫酸アルミニウム粉末を16.7g（硫黄含有量がカーボン粉末100重量部に対し0.50重量部）添加し、実施例5と同様にして窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。

【0037】実施例11

実施例5において、アルミナスラリー作製時に硫黄を添加せず、パーティカルグラニュレータによる混合操作時に硫化カルシウム粉末を10.6g（硫黄含有量がカーボン粉末100重量部に対し0.50重量部）添加し、実施例5と同様にして窒化アルミニウム質粉末を得た。なお、硫化カルシウム粉末は水により緩やかに分解を生じるので、アルミナスラリー中に添加せず、カーボン粉末中に投入添加した。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。また、得られた窒化アルミニウム質粉末の酸素量は1.47重量%であった。

【0038】実施例12

実施例1で使用したカーボン粉末と実施例2で使用したカーボン粉末（カーボン粉末100重量部に対し硫黄含有量が0.0005重量部以下）とを1:1の割合で混合し、カーボン粉末100重量部に対する硫黄含有量が0.13重量部のカーボン粉末を作製し、実施例1と同様にして窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。また、得られた窒化アルミニウム質粉末の酸素量は1.55重量%で

あった。

【0039】実施例13

水1500gにノイゲンEA-137を8.3g、SN-DISPERSANT5468を7.5g、ポリエチレングリコール#1000を29.4g溶解させ、中心粒径が0.4 μ mでBET比表面積が8.2m²/gでNa:O含有量が0.21重量%のアルミナ粉末2000gを加えて、30分の超音波処理により分散させた。生成したアルミナスラリー中に、実施例1で使用した硝酸イットリウム水溶液162mlを滴下した。硝酸イットリウム水溶液の滴下量は、生成する空化アルミニウム質粉末に対して、酸化イットリウムに換算して1重量%に相当する。硝酸イットリウム水溶液の滴下と同時に濃アンモニア水を滴下し、pHが9.5付近になるように調整し、またSN-DISPERSANT5468も82.5g同時に滴下し、粘度上昇を抑えた。濃アンモニア水は約30gを要した。このようにして得られた水酸化イットリウム析出アルミナスラリーと実施例1で使用したカーボン粉末941gとをパーティカルグラニュレータを使用して20分間混合し、生成した該混合物を120℃で15時間乾燥させ、空化反应用原料を得た。得られた空化反应用原料を用いて実施例1と同様にして空化反応および余剰カーボン粉末の除去を行って空化アルミニウム質粉末を得た。得られた空化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。また、得られた空化アルミニウム質粉末の酸素量は1.25重量%であった。

【0040】実施例14

実施例1で得られた空化アルミニウム質粉末を使用し、バインダーとしてポリビニルブチラールを、可塑剤としてジオクチルフタレート空化アルミニウム質粉末100重量部に対して各々10重量部、5重量部添加し、分散媒としてトルエンとエタノールの重量比6:4の混合物を使用し、ドクターブレード成形を行って100mm幅のシート状成形体を作製した。シート状成形体の乾燥時の割れの発生は無く、成形体密度は1.74g/cm³で成形性は良好であった。このシート状成形体を空气中500℃で30分焼成し、残留炭素含有量を測定すると0.096重量%となり、バインダー除去性は良好であった。

【0041】実施例15

実施例1~13で得られた空化アルミニウム質粉末の焼結を行った。n-ブタノール40gに、分散剤として第一工業製薬株式会社製セラモD-18を0.10g、バインダーとしてアクリル樹脂を0.20g溶解し、各空化アルミニウム質粉末20gを添加して250mlポリエチレン製広口瓶と直径15mmの鉄芯入りプラスチックボール40個を使用して、ボールミル混合を4時間行った後に乾燥させた。該混合物を金型を使用して300kg/cm²の圧力で直径13mm、厚さ10mmのベレット状にプレス成形し、さらにラバープレスにより1

500kg/cm²の圧力で成形を行い成形体を作製した。該成形体を窒素雰囲気中カーボン製の2重容器中で、1800℃で5時間保持して常圧焼結を行った。焼結体密度を測定後に焼結体を切断して色ムラの発生を観察した。結果を表2に示す。

【0042】比較例1

実施例5において硫黄を添加せず、実施例5と同様にして空化アルミニウム質粉末を得た。得られた空化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。また、得られた空化アルミニウム質粉末の酸素量は2.01重量%であった。

【0043】比較例2

カーボン粉末100重量部に対して硫黄含有量が0.08部のカーボン粉末を使用し、実施例1と同様にして空化アルミニウム質粉末を得た。得られた空化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。また、得られた空化アルミニウム質粉末の酸素量は1.56重量%であった。

【0044】比較例3

水1800gにノイゲンEA-137を8.3g、SN-DISPERSANT5468を7.5g、ポリエチレングリコール#1000を29.4g溶解させ、中心粒径が0.4 μ mでBET比表面積が8.2m²/gでNa:O含有量が0.21重量%のアルミナ粉末2000gを加え、さらに硫黄粉末を4.71g添加し、30分の超音波処理により分散させた。硫黄添加量は後に混合するカーボン粉末100重量部に対して0.50重量部に相当する。生成したアルミナスラリーに硝酸イットリウムを添加せず、実施例5で使用したカーボン粉末100重量部に対する硫黄含有量が0.0005重量部以下（蛍光X線では硫黄含有量が検出されず）のカーボン粉末941gと、パーティカルグラニュレータを使用して20分間混合し、生成した混合物を120℃で15時間乾燥させて空化反应用原料を得た。得られた空化反应用原料を用いて実施例1と同様にして空化反応および余剰カーボン粉末の除去を行って空化アルミニウム質粉末を得た。得られた空化アルミニウム質粉末の特性を表1に示す。また、得られた空化アルミニウム質粉末の酸素量は1.10重量%であった。

【0045】比較例4

水1800gにノイゲンEA-137を8.3g、SN-DISPERSANT5468を7.5g、ポリエチレングリコール#1000を29.4g溶解させ、中心粒径が0.4 μ mでBET比表面積が8.2m²/gでNa:O含有量が0.21重量%のアルミナ粉末2000gを加え、30分の超音波処理により分散させた。生成したアルミナスラリーに硝酸イットリウムを添加せず、実施例5で使用したカーボン粉末100重量部に対する硫黄含有量が0.0005重量部以下（蛍光X線では硫黄含有量が検出されず）のカーボン粉末941gと、パーティカルグラニュレータを使用して20分間混

合し、生成した混合物を120℃で15時間乾燥させ、窒化反応用原料を得た。得られた窒化反応用原料を用いて実施例1と同様にして窒化反応および余剰カーボン粉末の除去を行って窒化アルミニウム粉末を得た。得られた窒化アルミニウム粉末の特性を表1に示す。また、得られた窒化アルミニウム粉末の酸素量は1.15重量%であった。

【0046】比較例5

比較例4により得られた窒化アルミニウム粉末50gと、15mmφのアルミナ製ボール1kgを1000mlのポリエチレン製広口瓶に入れ、乾式でボールミル粉砕を6時間行った。得られた窒化アルミニウム粉末の特性を表1に示す。また、得られた窒化アルミニウム粉末の酸素量は1.29重量%であった。

【0047】比較例6

比較例5により得られた窒化アルミニウム粉末を使用し、実施例14と同様にしてドクターブレード成形を行った。シート状成形体には乾燥時に幅100mmのシー

表1

		中心粒径 μm	1 μm以下 の微粒 含有量 重量%	BET 比表面積 m ² /g	圧粉体密度 g/cm ³	酸化イ ットリ ウム 重量%	硫 黄 含有量 ppm
実施例 1	2. 33	6	1. 7	1. 81	3	140	
実施例 2	2. 38	5	1. 9	1. 76	3	110	
実施例 3	2. 32	5	1. 8	1. 79	3	200	
実施例 4	2. 43	5	1. 7	1. 80	3	90	
実施例 5	2. 12	7	1. 8	1. 81	3	260	
実施例 6	2. 30	6	1. 7	1. 84	3	230	
実施例 7	2. 10	8	1. 9	1. 79	3	120	
実施例 8	2. 17	8	2. 0	1. 73	3	110	
実施例 9	2. 22	6	1. 8	1. 81	3	260	
実施例 10	2. 26	6	1. 7	1. 81	3	240	
実施例 11	2. 23	5	1. 6	1. 81	3	180	
実施例 12	2. 49	6	1. 8	1. 74	3	100	
実施例 13	2. 06	9	2. 0	1. 73	1	120	
比較例 1	1. 90	17	2. 5	1. 67	3	<5	
比較例 2	2. 79	7	2. 0	1. 63	3	30	
比較例 3	1. 99	12	3. 0	1. 63	0	190	
比較例 4	1. 99	18	3. 2	1. 58	0	<5	
比較例 5	1. 12	40	3. 6	1. 74	0	<5	

【0051】

ト状成形体50cm当り4カ所の割れが発生した。成形体密度は1.80g/cm³であった。このシート状成形体を空气中500℃で30分焼成し、残留炭素含有量を測定すると、0.136重量%であった。

【0048】比較例7

比較例1～5により得られた窒化アルミニウム粉末または窒化アルミニウム質粉末を使用し、実施例15と同様にして焼結体を作製した。焼結体密度を測定後に焼結体を切断して色ムラの発生を観察した。結果を表2に示す。

【0049】

【発明の効果】本発明の窒化アルミニウム質粉末は、シート乾燥時に割れの発生が生じにくく、成形体密度が高く、バインダー除去性に優れたシートが得られ、焼結性にも優れており、特にドクターブレード成形用に好適であることから、産業上きわめて有用なものである。

【0050】

表 2

		混合物中の		焼結結果	
		酸化イッ トリウム 重量%	カーボン粉末 中硫黄含有量 重量部	焼結体密度 g/cm ³	色ムラ
実施例	1	3	0.26	3.29	なし
実施例	2	3	0.25	3.29	なし
実施例	3	3	0.32	3.29	なし
実施例	4	3	0.17	3.27	なし
実施例	5	3	0.50	3.27	なし
実施例	6	3	0.40	3.26	なし
実施例	7	3	0.30	3.27	なし
実施例	8	3	0.20	3.26	なし
実施例	9	3	0.50	3.27	なし
実施例	10	3	0.50	3.26	なし
実施例	11	3	0.50	3.28	なし
実施例	12	3	0.13	3.28	なし
実施例	13	1	0.26	3.26	なし
比較例	1	3	0.00	3.22	あり
比較例	2	3	0.08	3.21	あり
比較例	3	0	0.50	3.23	あり
比較例	4	0	0.00	3.23	あり
比較例	5	0	0.00	3.26	あり